

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ САПРОПЕЛЯ
(АЗОВСКАЯ ПОЙМА, КРАСНОДАРСКИЙ КРАЙ)

В.В. ПЛАТОНОВ*, Л.И. БЕЛОЗЕРОВА**, М.Н. ГОРОХОВА***

*ООО «Террапроминвест», ул. Перекопская, д. 5 Б, Тула, 300045, Россия

**Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Абрикосовский пер., д. 1, стр. 1, Москва, 119435, Россия

***Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева,
ул. Дружбы, д. 8, Новомосковск, 301650, Россия

Аннотация. Впервые выполнена хромато-масс-спектрометрия толуольного, хлороформного, ацетонового и этанольного экстрактов гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы, Краснодарского края. Идентифицированы и количественно определены соединения, определяющие структурно-групповой состав каждого экстракта, получены масс-спектры и структурные формулы соединений. Проведены сравнительный анализ химического состава экстрактов, биотестирование с применением дрожжевого теста и различных штаммов микроорганизмов, позволившие установить взаимосвязь особенностей структуры соединений экстрактов с их физиологической активностью.

Ключевые слова: гуминовая кислота, сапропель, толуольный экстракт, хлороформный экстракт, ацетоновый экстракт, этанольный экстракт.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND BIOLOGICAL
ACTIVITY OF EXTRACTS OF SULFURIC HUMIC ACID (AZOV REGION, KRASNODAR REGION)

V.V. PLATONOV*, L.I. BELOZEROVA**, M.N. GOROKHOVA***

*ООО "Terraprominvest", Perekopskaya street 5 B, Tula, 300045, Russia

**The first Moscow State I.M. Sechenov Medical University, Abrikosovskii per. 1, d. 1, Moscow, 119435, Russia

***Novomoskovsk D.I. Mendeleev Institute of Chemical Technology,
Druzhby str., 8, Novomoskovsk, 301650, Russia

Abstract. The chromatography-mass spectrometry of toluene, chloroform, acetone and ethanol extracts of humic acids of sapropel of the Azov floodplain, the Krasnodar Territory was performed for the first time. The compounds determining the structural-group composition of each extract were identified and quantified. Mass spectra and structural formulas of compounds were obtained. A comparative analysis of the chemical composition of the extracts, biotesting using yeast dough and various strains of microorganisms, allowed to reveal the relationship between the specific features of the structure of the extract compounds and their physiological activity.

Key words: humic acid, sapropel, toluene extract, chloroform extract, acetone extract, ethanol extract.

Введение. Органическое вещество сапропелей (ОВС) характеризуется содержанием широкого набора соединений: водорастворимых (ВРВ), легко- и трудногидролизующихся (ЛГВ и ТГВ) веществ, фульво- (ФК), гиматомелановых (ГМК) и гуминовых (ГК) кислот, гумина (Г), аминокислот, спиртов, липидов, каротиноидов, кетонов, ксантонов, ксантофиллов, флавоноидов, стероидов, предельных, непредельных, нафтеновых и ароматических кислот, углеводов, производных хлорофилла, витаминов, ферментов, металлопорфиринов др. [1-4].

Перечисленный спектр соединений, несомненно, отражает генетическую связь ОВС с исходным биоматериалом, участвовавшим в формировании химического состава ОВС, а также указывает на широкие возможности применения, как исходных сапропелей, так и различных препаратов на их основе в сельскохозяйственном производстве экологически чистой продукции, ветеринарии, животноводстве, медицине, технике, принимая во внимание высокую специфическую физиологическую активность большинства из перечисленных выше групп соединений [5, 6].

С целью углубления наших сведений об особенностях химического состава ОВС, расширения областей применения различных препаратов на основе ОВС, считалось целесообразным предварительно выделенные из сапропеля ГК разделить на узкие фракции, например, последовательной экстракцией ГК органическими растворителями различной полярности, которые затем изучить комплексом современных физико-химических методов анализов, включая ИК-Фурье, УФ/ВИС, ¹Н и ¹³С ЯМР-спектроскопию, рентгено-флуоресцентный анализ, хромато-масс-спектрометрию, а также биотестирование экстрактов ГК.

Были изучены толуольный, хлороформный, ацетоновый и этанольный экстракты ГК, полученные исчерпывающей последовательной экстракцией последних в аппарате Сокслета при температурах кипения растворителей.

Выход экстрактов составил 4.8; 8.5; 23.4 и 48.3 (масс. % от ГК).

Цель исследования – сравнительное изучение химического состава и биологической активности экстрактов, полученных последовательной исчерпывающей экстракцией ГК сапропеля Азовской поймы, Краснодарского края толуолом, хлороформом, ацетоном и этанолом.

Материалы и методы исследования. Хромато-масс-спектрометрия выполнялась с использованием газового хроматографа *GC-2010*, соединенного с тройным квадрупольным масс-спектрометром под управлением программного обеспечения (ПО) *GCMSSolution 4.11*. Для идентификации и количественного определения содержания соединений поддерживали следующие условия хроматографирования: ввод пробы с делением потока (1:20), колонка *ZB-5MS* (30 м×0,25 мм×0,25 мкм), температура инжектора 280°C, газ-носитель – гелий, скорость газа через колонку 0,90 мл/мин. Регистрация аналитических сигналов осуществлялась при следующих параметрах масс-спектрометра: температура переходной линии и источника ионов 280 и 250°C, соответственно, *электронная ионизация* (ЭИ), диапазон регистрируемых масс от 50 до 500 Да [7-11].

Результаты и их обсуждение. Хроматограммы экстрактов приведены на рис. 1-4 и структуры толуольного и ацетонового экстрактов наиболее представительных соединений для каждого из них приведены рис. 5, 6.

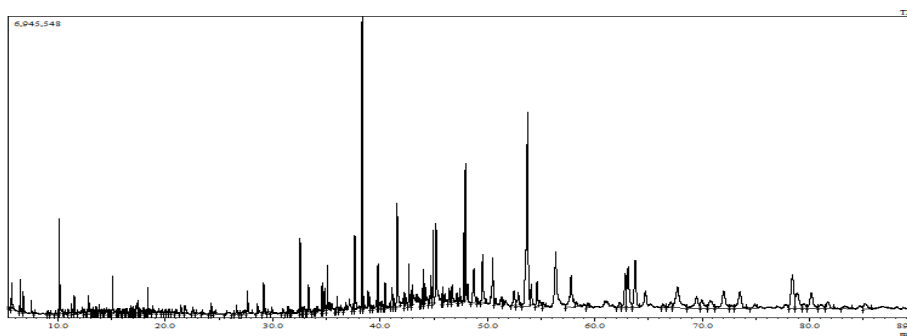


Рис. 1. Хроматограмма толуольного экстракта ГК сапропеля

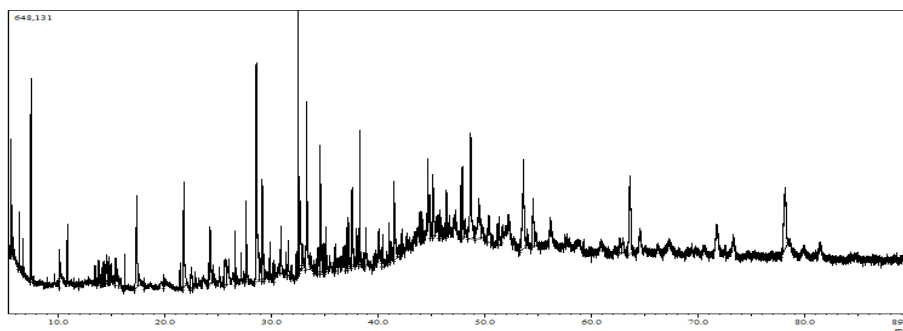


Рис. 2. Хроматограмма хлороформного экстракта ГК сапропеля

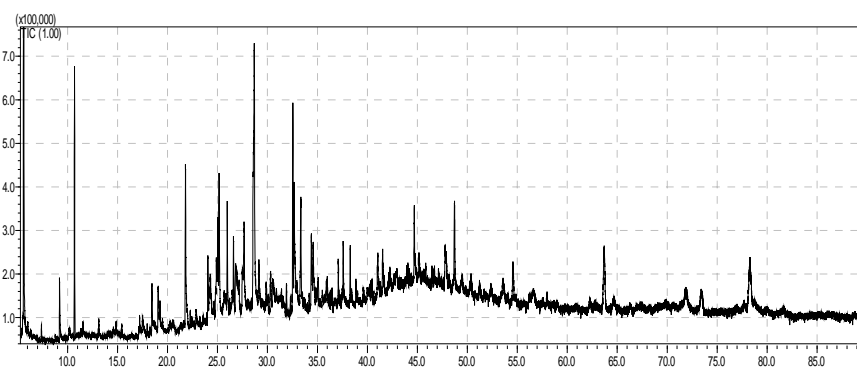


Рис. 3. Хроматограмма ацетонового экстракта ГК сапропеля

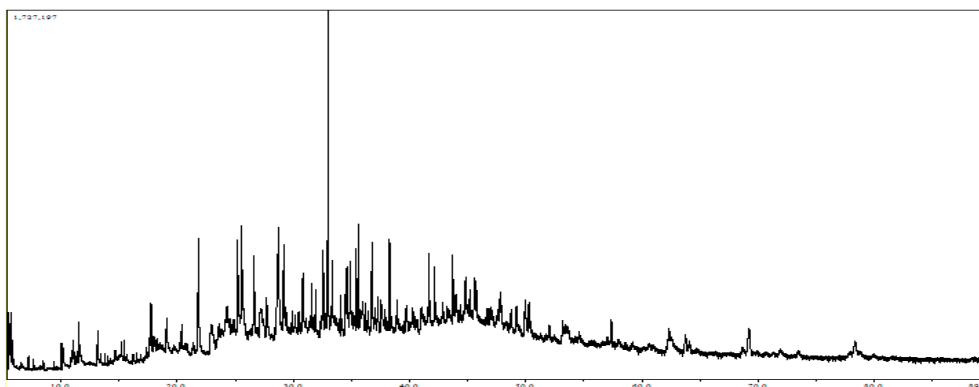


Рис. 4. Хроматограмма этанольного экстракта ГК сапропеля

Перечень соединений, их количественное содержание и структура для хлороформного и этанольного экстрактов приведены [3, 4].

Перечень соединений, их количественное содержание для толуольного и ацетонового экстрактов (табл. 1, 2), структура (рис.5, 6).

Таблица 1

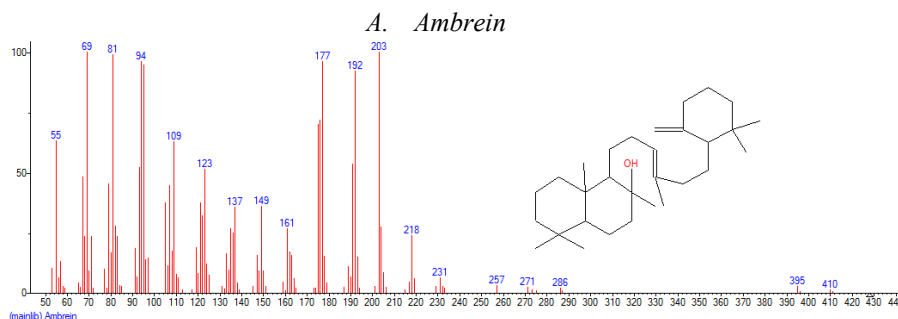
Перечень соединений толуольного экстракта

№	Ret. Time	% S	Compound Name
1.	6.980	43.85	1,5-Heptadien-3-yne
2.	8.122	0.00	1,3,5-Cycloheptatriene
3.	8.327	0.01	Benzyloxytridecanoicacid
4.	9.227	0.01	8-Phenyl octanoic acid
5.	10.508	0.01	2-Butanol, 3-benzyloxy-
6.	10.905	0.00	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, phenylmethyl ester
7.	11.569	0.10	Ethylbenzene
8.	12.225	0.05	p-Xylene
9.	13.699	0.07	o-Xylene
10.	14.589	0.02	1-Chloroundecane
11.	14.936	0.00	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-
12.	16.272	0.02	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, phenylmethyl ester, (all-Z)-
13.	16.579	0.01	4-Pentadecyne, 15-chloro-
14.	17.426	0.01	2,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-ylamine
15.	18.292	0.01	6,9,12-Octadecatrienoic acid, phenylmethyl ester, (Z,Z,Z)-
16.	18.520	0.00	3-Trifluoroacetoxypentadecane
17.	19.134	0.21	Benzoylformicacid
18.	19.532	0.03	3-tert-Butyl-5-chloro-2-hydroxybenzophenone
19.	19.814	0.02	Spiro[2.2]pentane-1-carboxylic acid, 2-cyclopropyl-2-methyl-
20.	19.996	0.01	3-Methyl-4-(phenylthio)-2-prop-2-enyl-2,5-dihydrothiophene 1,1-dioxide
21.	20.175	0.01	Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-
22.	20.833	0.02	4-Chloro-3-n-butyltetrahydropyran
23.	21.130	0.00	Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene
24.	22.352	0.10	Oxalic acid, isobutyl octyl ester
25.	23.324	0.01	Isobornylacetate
26.	23.473	0.02	Megastigma-3,7(E),9-triene
27.	24.063	0.03	Decanal
28.	24.329	0.03	Z,Z,Z-4,6,9-Nonadecatriene
29.	24.536	0.01	Cyclopropanemethanol, 2-isopropylidene-.alpha.-methyl-
30.	24.897	0.02	3-Decyn-2-ol
31.	25.290	0.07	5-Tetradecen-3-yne,(E)-
32.	25.679	0.02	7-Methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene

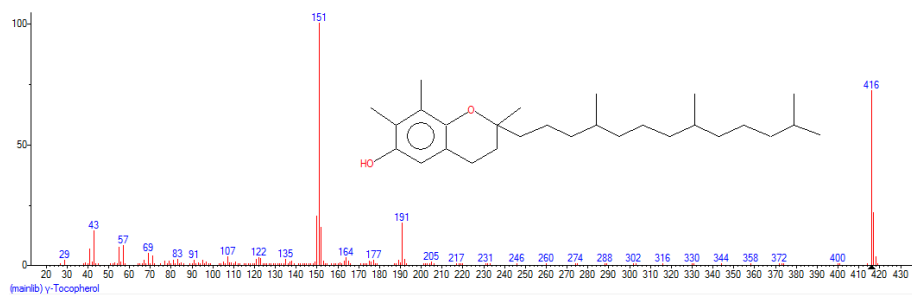
33.	26.015	0.02	<i>10,12-Octadecadiynoic acid</i>
34.	26.233	0.01	<i>8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-</i>
35.	26.380	0.02	<i>Cyclohexane, 1,3-butadienyldiene-</i>
36.	26.550	0.01	<i>cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol</i>
37.	26.792	0.01	<i>Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol</i>
38.	27.055	0.04	<i>9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-phenyl-1,3-dioxan-5-yl ester</i>
39.	27.899	0.03	<i>trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol</i>
40.	28.114	0.01	<i>Farneseneepoxide, E-</i>
41.	28.313	0.03	<i>Benzaldehyde, 3-benzyloxy-2-fluoro-4-methoxy-</i>
42.	28.592	0.01	<i>Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-dimethyl-2-methylene-, [1S-(1.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)]-</i>
43.	28.768	0.01	<i>2,4-Pentadien-1-ol, 3-pentyl-, (2Z)-</i>
44.	29.296	0.01	<i>3,5-Octadienoic acid, 7-hydroxy-2-methyl-, [R*,R*-(E,E)]-</i>
45.	30.243	0.16	<i>Decane, 2,6,7-trimethyl-</i>
46.	30.662	0.03	<i>Bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diol, 1,7,7-trimethyl-, (2-endo,5-exo)-</i>
47.	31.035	0.01	<i>(E)-3(10)-Caren-4-ol</i>
48.	31.828	0.01	<i>Cyclohexanone, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-</i>
49.	32.597	0.03	<i>Spiro[androst-5-ene-17,1'-cyclobutan]-2'-one, 3-hydroxy-, (3.beta.,17.beta.)-</i>
50.	34.228	0.02	<i>(7R,8R)-7-Hydroxymethyl-8-methoxy-trans-bicyclo[4.3.0]-3-nonene</i>
51.	34.362	0.01	<i>12,15-Octadecadiynoic acid, methylester</i>
52.	36.206	0.01	<i>trans-Z.alpha.-Bisabolene epoxide</i>
53.	37.866	0.08	<i>Tridecane</i>
54.	38.193	0.00	<i>cis-Z.alpha.-Bisabolene epoxide</i>
55.	38.801	0.03	<i>1-Octanol, 2-butyl-</i>
56.	39.518	0.01	<i>[1,1'-Bicyclopropyl]-2-octanoic acid, 2'-hexyl-, methyl ester</i>
57.	42.578	0.28	<i>Propanedioicacid, phenyl-</i>
58.	43.345	0.00	<i>Benzeneaceticacid, hexylester</i>
59.	44.242	0.01	<i>9-Octadecenoic acid (Z)-, phenylmethyl ester</i>
60.	45.588	0.01	<i>7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-</i>
61.	46.374	0.02	<i>Benzeneaceticacid, 2-tetradecyl ester</i>
62.	47.136	0.46	<i>2-Methoxy-4-vinylphenol</i>
63.	50.960	0.02	<i>10,12-Docasadiyndioic acid</i>
64.	51.520	0.02	<i>Hydroxydehydrostevicacid</i>
65.	55.258	0.03	<i>4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyde</i>
66.	55.767	0.01	<i>1b,5,5,6a-Tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one</i>
67.	56.396	0.01	<i>Cyclopropaneaceticacid, 2-hexyl-</i>
68.	57.958	0.07	<i>2,5-Octadecadiynoic acid, methylester</i>
69.	58.380	0.01	<i>Retinal</i>
70.	58.681	0.04	<i>Cholest-22-ene-21-ol, 3,5-dehydro-6-methoxy-, pivalate</i>
71.	59.319	0.07	<i>5-Octen-2-one, 3,6-dimethyl-</i>
72.	59.538	0.03	<i>7,7a-Dimethyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-3H-benzofuran-2-one</i>
73.	59.927	0.01	<i>1,1,6-trimethyl-3-methylene-2-(3,6,9,13-tetramethyl-6-ethenyl-10,14-dimethylene-pentadec-4-enyl)cyclohexane</i>
74.	60.325	0.01	<i>Pseudosarsasapogenin-5,20-dien</i>
75.	60.420	0.08	<i>Alloaromadendrene</i>
76.	60.578	0.09	<i>.beta.-copaene</i>
77.	60.992	0.02	<i>Dihydro-isosteviolmethylester</i>
78.	61.131	0.00	<i>Diazoprogesterone</i>
79.	62.788	0.02	<i>6.beta.,6.beta.-Dibromo-6,7-methylenetestosterone</i>
80.	66.976	0.01	<i>1b,4a-Epoxy-2H-cyclopenta[3,4]cyclopropa[8,9]cycloundec[1,2-b]oxiren-5(1aH)-one, 2,7,9,10-tetrakis(acetyloxy)decahydro-3,6,8,8,10a-pentamethyl-</i>
81.	68.240	0.08	<i>17.beta.-Hydroxy-5.alpha.-androstan-3-one, trimethylsilyl ether</i>
82.	68.819	0.01	<i>9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-3,24,25-triol, (3.beta.,5Z,7E)-</i>
83.	69.590	0.03	<i>Ethyliso-allochololate</i>

84.	70.077	0.08	<i>Cholestane, 4,5-epoxy-, (4.alpha.,5.alpha.)-</i>
85.	70.987	0.01	<i>Z,Z-8,10-Hexadecadien-1-ol</i>
86.	72.410	0.16	<i>1-Octadecyne</i>
87.	73.084	0.81	<i>3-Hexadecene, (Z)-</i>
88.	73.623	0.02	<i>4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol</i>
89.	73.841	0.06	<i>1-Heptadec-1-ynyl-cyclopentanol</i>
90.	74.943	0.61	<i>Tetradecanoicacid</i>
91.	76.947	0.21	<i>Cyclododecanol</i>
92.	77.609	0.40	<i>9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-</i>
93.	77.803	0.47	<i>2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-</i>
94.	78.043	0.03	<i>2-Dodecen-1-yl(-)succinicanhydride</i>
95.	78.433	0.04	<i>3-Hexadecyne</i>
96.	78.565	0.08	<i>Pentadecanoicacid</i>
97.	78.727	0.03	<i>.beta. Carotene</i>
98.	79.015	0.08	<i>(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol</i>
99.	79.126	0.16	<i>1-Hexadecanol</i>
100.	79.713	0.04	<i>Allyl n-octylether</i>
101.	80.060	0.03	<i>1-Heptatriacotanol</i>
102.	80.989	0.19	<i>13-Octadecenal, (Z)-</i>
103.	81.778	1.86	<i>n-Hexadecanoicacid</i>
104.	82.103	0.27	<i>18-Norabietane</i>
105.	83.184	0.21	<i>9,9-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nona-2,4-dione</i>
106.	83.313	0.11	<i>1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.alpha.,10a.beta.)]</i>
107.	83.700	0.12	<i>1-Hexadecyne</i>
108.	86.106	0.02	<i>3.alpha.-(Trimethylsiloxy)cholest-5-ene</i>
109.	86.361	0.21	<i>1-Eicosanol</i>
110.	87.110	0.24	<i>7,8-Epoxy lanostan-11-ol, 3-acetoxy-</i>
111.	88.682	0.11	<i>Cyclopropaneoctanoic acid, 2-[[2-[(2-ethylcyclopropyl)methyl]cyclopropyl]methyl]-, methyl ester</i>
112.	88.983	0.53	<i>cis-Vaccenicacid</i>
113.	89.761	0.01	<i>Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy-</i>
114.	90.437	0.62	<i>Octadecanoicacid</i>
115.	90.640	0.23	<i>7-epi-trans-sesquisabinene hydrate</i>
116.	92.156	0.12	<i>4-Methyl docosane</i>
117.	93.162	0.14	<i>9-Eicosyne</i>
118.	94.093	0.26	<i>OleicAcid</i>
119.	95.462	0.16	<i>Oleylalcohol, trifluoroacetate</i>
120.	95.841	0.18	<i>Hexacosane</i>
121.	96.359	0.19	<i>Palmitoleicacid</i>
122.	96.658	0.19	<i>(R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol</i>
123.	96.955	0.34	<i>1,2-Diazaspiro(2.5)octane</i>
124.	97.124	0.56	<i>4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide</i>
125.	97.267	1.51	<i>1,1-Bis(p-chlorophenyl)chloromethane</i>
126.	97.449	0.48	<i>1-Phenanthrenemethanol, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.alpha.,10a.beta.)]-</i>
127.	97.804	0.90	<i>Eicosanoicacid</i>
128.	98.191	0.21	<i>1H-Imidazole, 1-(1-oxooctadecyl)-</i>
129.	98.692	0.16	<i>Tetratetracontane</i>
130.	99.675	0.22	<i>2-Propenoic acid, 2-methyl-, octyl ester</i>
131.	100.334	0.26	<i>l-(+)-Ascorbicacid 2,6-dihexadecanoate</i>
132.	100.967	1.61	<i>1-Heneicosanol</i>
133.	101.151	0.72	<i>Heneicosane</i>
134.	101.420	0.10	<i>2-Pentacosanone</i>

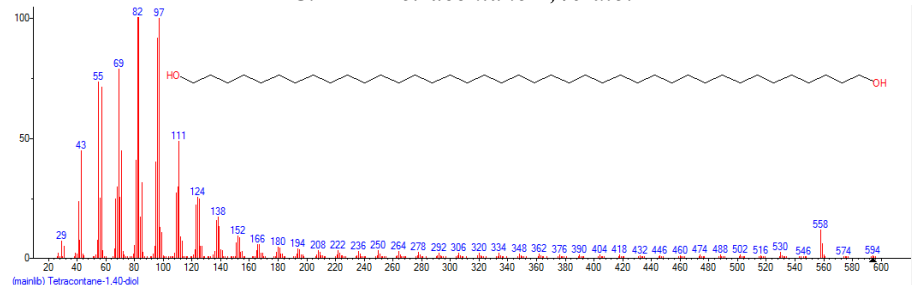
135.	101.702	0.71	<i>Erucicacid</i>
136.	101.833	0.14	<i>Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester</i>
137.	101.965	0.61	<i>Pentadecanal-</i>
138.	103.064	2.32	<i>Docosanoicacid</i>
139.	103.767	0.24	<i>9-Tricosene, (Z)-</i>
140.	103.926	0.35	<i>2-methyloctacosane</i>
141.	104.053	0.09	<i>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</i>
142.	104.287	0.17	<i>9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-1,3-diol, 25-[(trimethylsilyl)oxy]-, (3.beta.,5Z,7E)-</i>
143.	104.953	0.42	<i>Oxirane, heptadecyl-</i>
144.	106.226	1.21	<i>Tricosanoicacid</i>
145.	107.171	1.37	<i>Behenicalcohol</i>
146.	107.311	2.19	<i>Triacontane</i>
147.	107.993	1.39	<i>17.alfa.,21.beta.-28,30-Bisnorhopane</i>
148.	108.651	0.30	<i>Z-3-Octadecen-1-ol acetate</i>
149.	110.383	4.81	<i>Tetracosanoicacid</i>
150.	111.479	0.56	<i>2-methylhexacosane</i>
151.	111.827	0.21	<i>1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-</i>
152.	112.187	0.16	<i>2-Heptacosanone</i>
153.	113.278	0.53	<i>9-Octadecen-1-ol, (Z)-</i>
154.	116.875	2.44	<i>Octatriacontylpentafluoropropionate</i>
155.	117.533	0.21	<i>9-Octadecenoic acid, (E)-</i>
156.	117.832	0.64	<i>2-Nonadecanone</i>
157.	121.125	0.45	<i>Benzene, p-di-tert-pentyl-</i>
158.	125.842	1.42	<i>Cholesta-4,6-dien-3-ol, (3.beta.)-</i>
159.	126.219	2.02	<i>.gamma.-Tocopherol</i>
160.	126.953	0.87	<i>Octadecanal</i>
161.	127.505	1.68	<i>.beta.-Sitosterolacetate</i>
162.	131.135	0.45	<i>Rapamycin</i>
163.	132.653	0.68	<i>Triacontane, 1-bromo-</i>
164.	133.089	1.96	<i>dl.alpha.-Tocopherol</i>
165.	133.187	1.65	<i>1,1'-Bicyclohexyl, 2-(1-methylethyl)-, cis-</i>
166.	134.594	1.74	<i>Z-28-Heptatriaconten-2-one</i>
167.	135.557	0.17	<i>5.alpha.-Cholest-8-en-3-one, 14-methyl-</i>
168.	147.499	2.64	<i>30-Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester, (3.beta.)-</i>



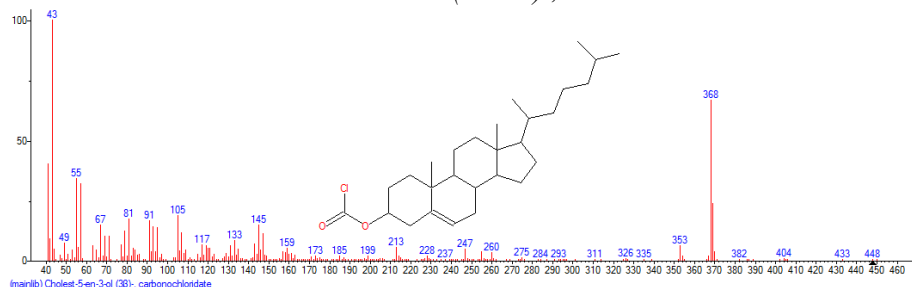
B. *gamma*-Tocopherol



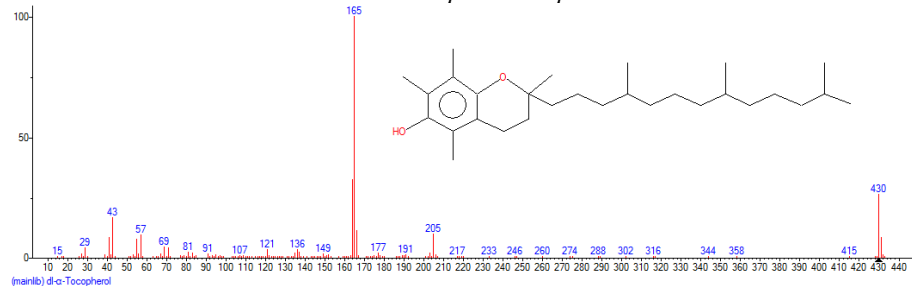
C. *Tetracontane-1,40-diol*



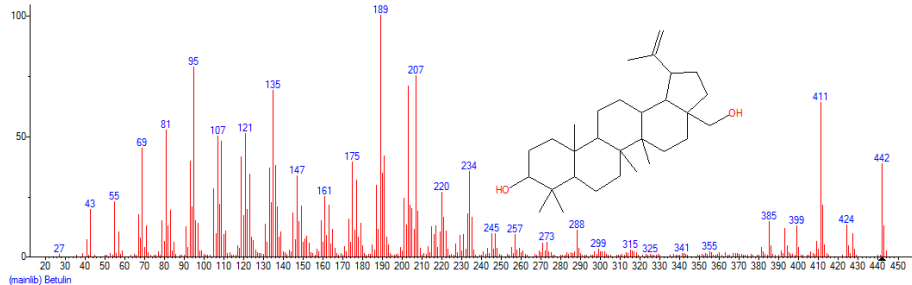
D. *Cholest-5-en-3-ol (3.β.)-, carbonochloridate*



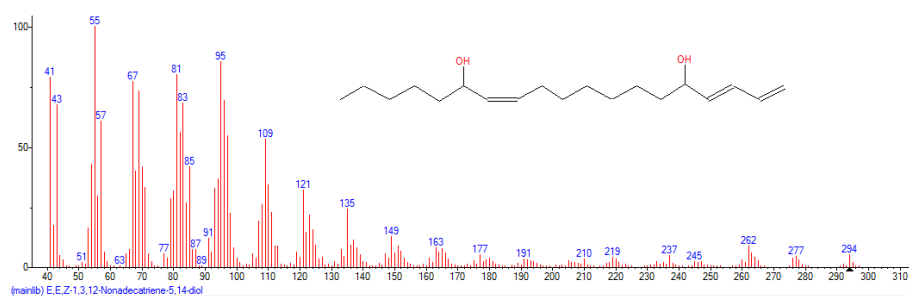
E. *dl.-alpha.-Tocopherol*



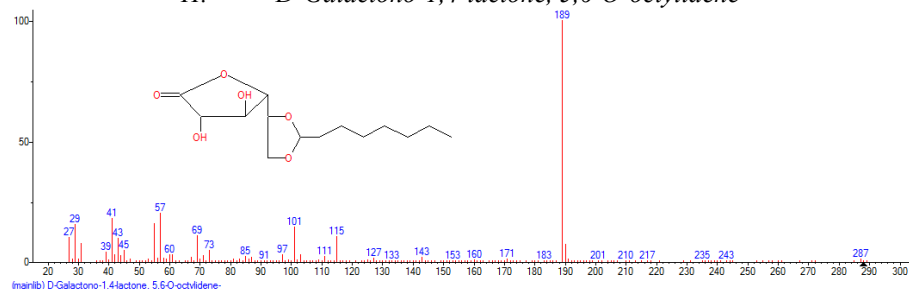
F. *Betulin*



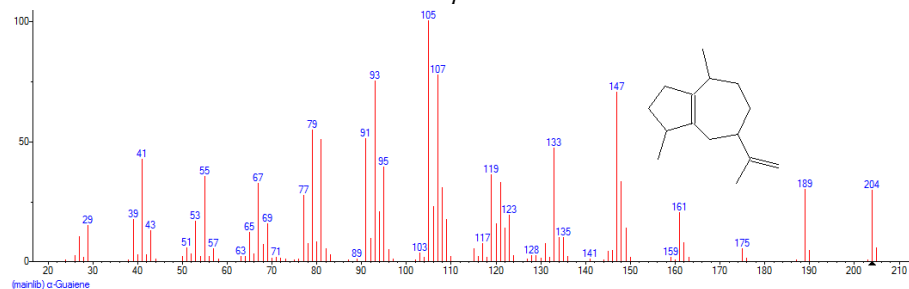
G. *E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol*



H. *D-Galactono-1,4-lactone, 5,6-O-octylidene-*



I. *alpha.-Guaiene*



J. *9-Eicosyne*

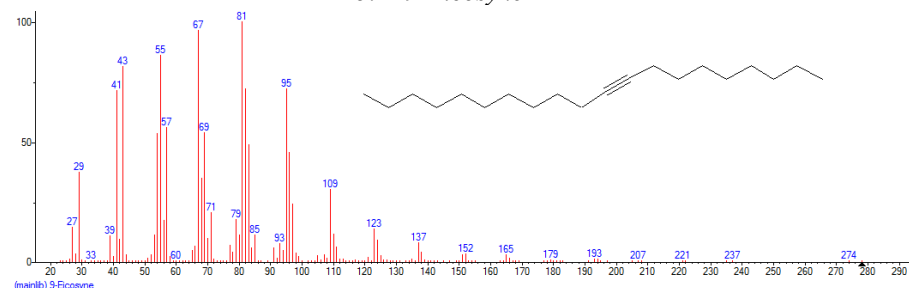


Рис. 5. Структуры толуольного экстракта наиболее представительных соединений

Таблица 2

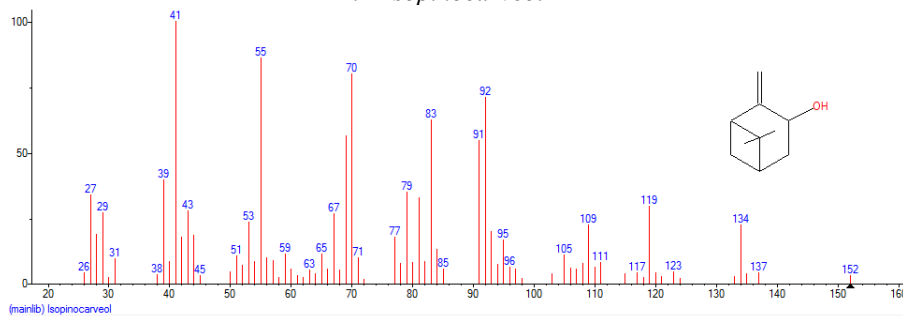
Перечень соединений ацетонового экстракта

№	Ret. Time	% S	Compound Name
1.	5.523	0.18	3-Furaldehyde
2.	5.617	13.92	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
3.	6.025	0.12	Methylchloroformate
4.	7.389	0.16	o-Xylene
5.	8.767	0.10	Isopinocarveol
6.	9.197	0.81	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-, (S)-
7.	9.754	0.08	2-Methylenecyclohexanol
8.	10.175	0.32	1b,5,5,6a-Tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one

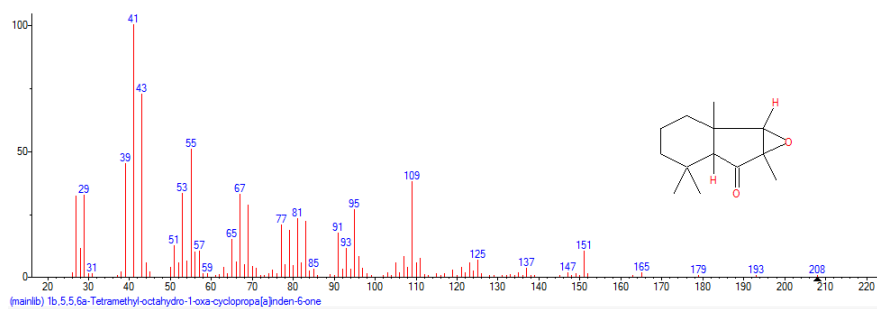
9.	10.698	2.93	2-Propanol, 1,1,1-trichloro-2-methyl-
10.	11.537	0.12	DL-Threonine, N-glycyl-
11.	12.205	0.06	12,15-Octadecadiynoic acid, methylester
12.	12.539	0.10	8-Oxabicyclo[5.1.0]octane
13.	13.504	0.04	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-
14.	14.030	0.12	Cyclopropaneaceticacid, 2-hexyl-
15.	14.583	0.13	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethyl)
16.	14.859	0.19	Propanoic acid, dimethyl(isopropyl)silyl ester
17.	15.419	0.14	Levoglucofenone
18.	17.195	0.17	1-(1-Methoxycyclopropyl)-3-methylbut-2-en-1-ol
19.	17.212	0.16	Ribofuranose, 1,5-anhydro-2,3-O-isopropylidene-, d-
20.	17.513	0.53	Estra-1,3,5(10)-trien-17.beta.-o
21.	17.974	0.11	2-Pentanol, 5-(2-propynyloxy)-
22.	18.220	0.19	Levomenthol
23.	18.452	0.58	3,3,3-Trifluoro-2-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-ylsulfanyl)-2-trifluoromethyl-propionic acid methyl ester
24.	19.072	0.70	Benzofuran, 2,3-dihydro-
25.	19.492	0.13	Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene
26.	20.048	0.04	Cyclopentanol, 1-(methylenecyclopropyl)-
27.	20.295	0.00	2-Methyl-oct-2-enedial
28.	20.535	0.04	3-Methyl-4-(phenylthio)-2-prop-2-enyl-2,5-dihydrothiophene 1,1-dioxide
29.	21.799	3.00	2-Methoxy-4-vinylphenol
30.	22.440	0.05	Ethyliso-allocholate
31.	22.876	0.32	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.	23.700	0.01	Lanosta-7,9(11)-dien-18-oic acid, 22,25-epoxy-3,17,20-trihydroxy-, .gamma.-lactone, (3.beta.)-
33.	24.045	1.07	.alpha.-l-Arabinopyranose, 1,2:3,4-bis-O-(1-methylethylidene)-
34.	24.590	0.21	cis-9-Tetradecen-1-ol
35.	25.055	2.09	1,6-Anhydro-2,3-O-isopropylidene-.beta.-D-mannopyranose
36.	25.168	2.51	5,8a-Dimethyl-3-thiomorpholin-4-ylmethyl-3a,5,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-3H-naphtho[2,3-b]furan-2-one
37.	25.985	1.75	1,6-Anhydro-3,4-O-isopropylidene-.beta.-D-galactopyranose
38.	26.606	1.16	Apocynin
39.	26.816	0.69	Threitol, 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-, L-
40.	27.503	1.12	Benzoicacid, 4-hydroxy-
41.	27.660	2.22	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
42.	28.692	10.29	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid
43.	29.154	1.53	.alpha.-Amino-3'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone
44.	29.642	0.18	Epoxy-2H-cyclopenta[3,4]cyclopropa[8,9]cycloundec[1,2-b]oxiren-5(1aH)-one, 2,7,9,10-tetrakis(acetyloxy)decahydro-3,6,8,8,10a-p
45.	29.871	0.45	9-Eicosyne
46.	30.314	0.91	Azelaicacid
47.	30.521	1.19	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-, methyl ester
48.	31.413	0.24	(Z)6-Pentadecen-1-ol
49.	32.308	0.28	6-Hexadecenoic acid, 7-methyl,methyl ester (Z)
50.	32.546	3.48	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-
51.	32.681	3.92	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester
52.	33.344	2.95	Mandelic acid, 3,4-dimethoxy-, methyl ester
53.	33.666	0.02	(2,2,6-Trimethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-methanol
54.	34.183	0.36	Sulfurous acid, octadecyl 2-propyl ester
55.	34.398	2.29	3-Hydroxy-4,5-dimethoxybenzoic acid
56.	34.581	1.17	Cyclododecanol
57.	34.970	0.36	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, propanoate
58.	35.086	0.83	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-

59.	35.896	0.47	3,7-Dimethyloct-6-enyl isobutylcarbonate
60.	35.986	0.79	n-Nonadecanol-1
61.	36.209	0.36	Cyclohexene, 4-(4-ethylcyclohexyl)-1-pentyl-
62.	36.354	0.34	Sulfurous acid, 2-propyl undecyl ester
63.	36.461	0.27	Furan, 2-hexyl-
64.	36.764	0.30	6-epi-shyobunol
65.	37.096	0.91	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-
66.	37.487	0.31	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(1-methylethyl) ester
67.	37.582	0.95	Pentadecanoic acid
68.	38.291	0.87	18-Norabietane
69.	38.859	0.54	Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-
70.	39.256	0.04	1-Heptatriacontanol
71.	39.719	0.13	E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol
72.	40.374	0.18	2-Bromotetradecane
73.	40.463	0.27	2-Nonadecanone
74.	41.051	1.13	Oleic Acid
75.	41.297	0.40	Linoleic acid ethylester
76.	41.531	1.20	Octadecanoic acid
77.	41.970	0.07	9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-1,3-diol, 25-[(trimethylsilyl)oxy]-, (3.beta.,5Z,7E)-
78.	42.153	0.40	cis-1-Chloro-9-octadecene
79.	42.259	0.62	Dodecane, 2-methyl-
80.	43.972	0.98	n-Pentadecanol
81.	44.062	0.64	2-methylhexacosane
82.	44.700	1.58	9-Octadecenoic acid, (E)-
83.	45.157	1.59	Dodecanoic acid, 2-octyl-
84.	45.835	0.56	Triacotane, 1-bromo-
85.	46.463	0.32	Retinal
86.	47.782	1.10	n-Tetracosanol-1
87.	47.905	1.34	Sulfurous acid, 2-propyl tridecyl ester
88.	48.721	2.40	Erucic acid
89.	50.382	0.30	7,8-Epoxy lanostan-11-ol, 3-acetoxy
90.	51.212	0.73	3.alpha.-(Trimethylsiloxy)cholest-5-ene
91.	54.574	1.24	9-Octadecenoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester, (E,E,E)-
92.	63.696	2.86	Z-28-Heptatriaconten-2-one
93.	73.407	1.33	9,19-Cyclolanostan-3-ol, acetate, (3.beta.)-
94.	78.275	3.00	1,37-Octatriacontadiene
95.	79.982	0.53	30-Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester, (3.beta.)-

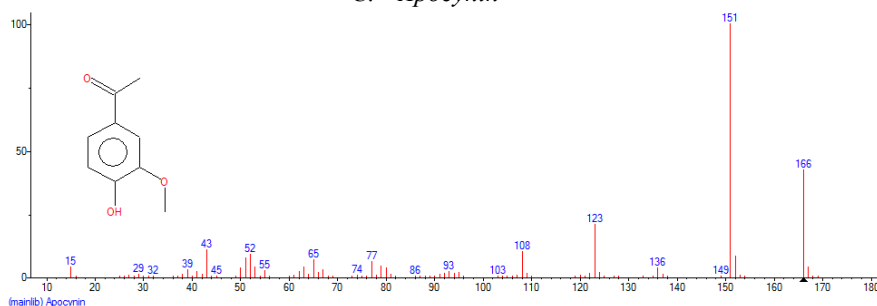
A. Isopinocarveol



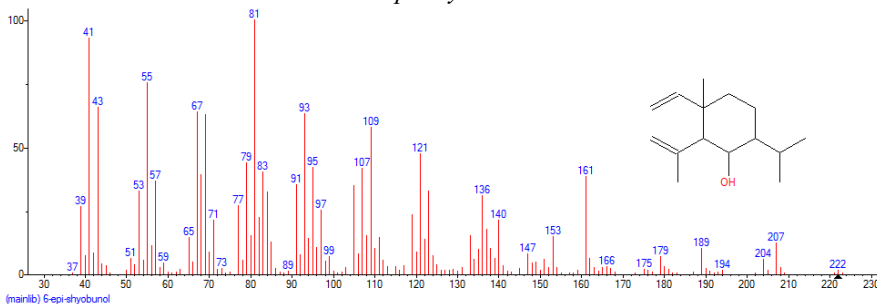
B. 1b,5,5,6a-Tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one



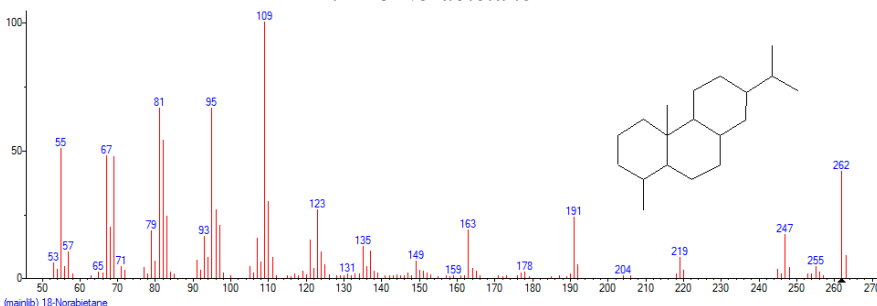
C. Apocynin



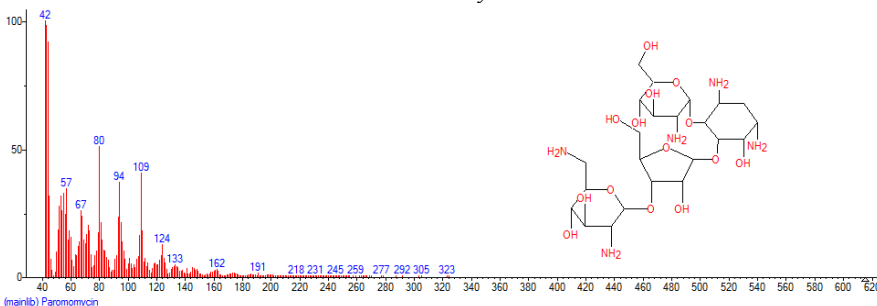
D. 6-epi-shyobunol



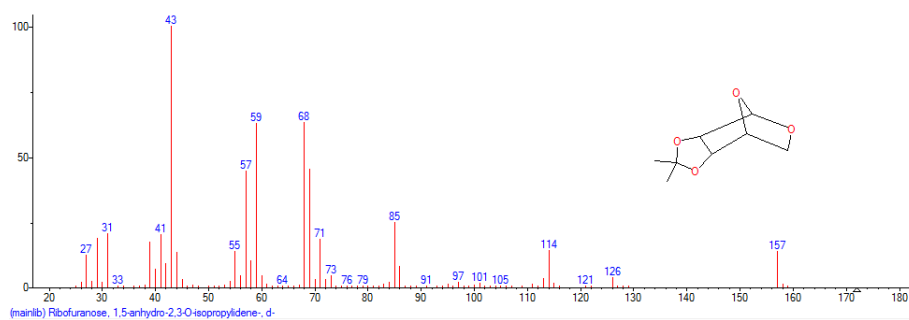
E. 18-Norabietane



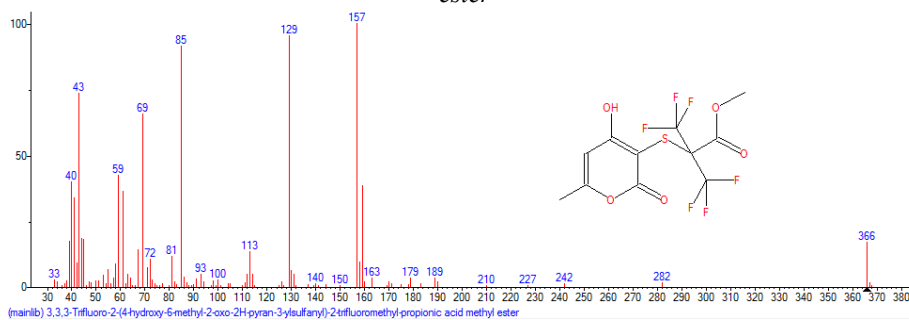
F. Paromomycin



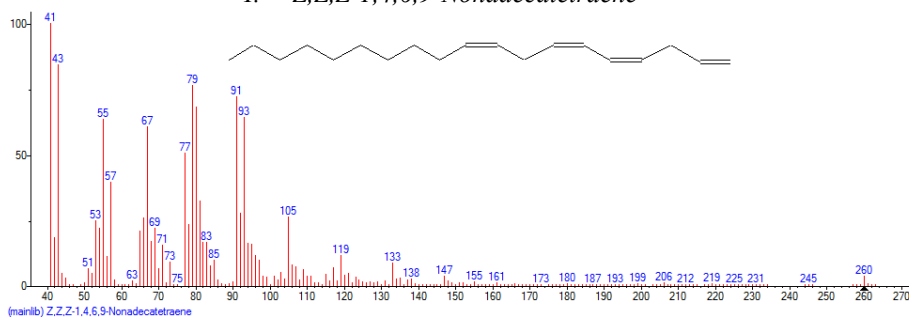
G. Ribofuranose, 1,5-anhydro-2,3-O-isopropylidene-, d-



H. 3,3,3-Trifluoro-2-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-ylsulfanyl)-2-trifluoromethyl-propionic acid methyl ester



I. Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene



J. α -l-Arabinopyranose, 1,2:3,4-bis-O-(1-methylethylidene)-

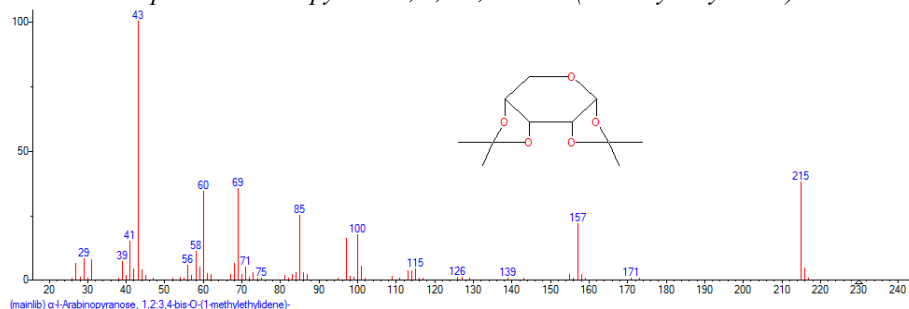


Рис. 6. Структуры ацетонового экстракта наиболее представительных соединений

Результаты хроато-масс-спектрометрии экстрактов даны в табл. 3, 4.

Выход групп соединений, масс. % от экстракта

№	Группы соединений	Экстракты ГК сапропеля			
		Толуольный	Хлороформный	Ацетоновый	Этанольный
1	н-Алканы	4,02	1,85	0,74	1,60
2	Изоалканы	4,61	4,15	1,39	0,56
3	Алкены	3,15	2,30	3,89	-
4	Алкины	1,30	2,01	0,45	-
5	Циклоалканы	9,63	0,25	0,36	-
6	Арены	5,17	7,49	-	-
7	Фенолы	0,37	3,62	3,32	0,92
8	Карбоновые кислоты	15,42	11,25	23,58	7,71
9	Эфиры	1,00	13,74	3,25	18,16
10	Альдегиды	2,49	7,55	0,63	2,03
11	Кетоны	4,62	8,68	22,41	3,51
12	Спирты	15,3	12,02	18,58	2,70
13	Гликозиды	0,15	0,57	5,21	3,42
14	Стерины	15,83	-	2,90	2,90

Анализ данных табл. 3 позволяет констатировать, что разделение исходных ГК на отдельные экстракты весьма эффективно. Экстракты значительно различаются содержанием групп соединений, идентифицированных в них. Предельные, непредельные и ароматические углеводороды сконцентрированы в толуольном и хлороформном экстрактах; фенолы – хлороформном и ацетоновом; эфиры – хлороформном и этанольном; альдегиды – хлороформном; кетоны – ацетоновом; спирты распределились равномерно в толуольном, хлороформном и ацетоновом; гликозиды и их эфиры – ацетоновом и этанольном экстрактах.

Максимальное количество стероидных соединений, представленных лупанами, холестанами, ланостанами, андростанами, β -ситостерином, бетулином, содержится в толуольном экстракте.

Серу- азот- и кислородсодержащие гетероциклические соединения содержатся в максимальном количестве в ацетоновом и этанольных экстрактах, 7.14 и 6.71 масс. % от экстракта, соответственно.

Выход групп соединений, масс. % от ГК

№	Группы соединений	Экстракты ГК сапропеля			
		Толуольный	Хлороформный	Ацетоновый	Этанольный
		Выход экстракта, масс. % от ГК			
		4.8	8.5	23.4	48.3
1	н-Алканы	0.19	0.16	0.17	0.77
2	Изоалканы	0.22	0.35	0.33	0.27
3	Алкены	0.15	0.20	0.91	-
4	Алкины	0.06	0.17	0.11	-
5	Циклоалканы	0.46	0.02	0.08	-
6	Арены	0.25	0.64	-	-
7	Фенолы	0.02	0.31	0.78	0.45
8	Карбоновые кислоты	0.74	0.96	5.52	3.72
9	Эфиры	0.05	1.17	0.76	8.77
10	Альдегиды	0.12	0.64	0.15	0.98
11	Кетоны	0.22	0.74	5.24	1.70
12	Спирты	0.73	1.02	4.35	1.30
13	Гликозиды	0.01	0.05	1.22	1.65
14	Стерины	0.76	-	0.68	1.40

Наиболее наглядно представлено распределение различных групп соединений ГК в отдельных экстрактах в табл. 4. Видно, что основная группа соединений сконцентрирована в ацетоновом экстракте,

характеризующимся высоким содержанием (масс. % от ГК): алкенов (0.91); фенолов (0.78), карбоновых кислот (5.52), кетонов (5.24), спиртов (4.35), гликозидов (1.22).

Этанольный экстракт обогащен н-алканами от C_8 до C_{44} (0.77); эфирами карбоновых кислот (8.77); альдегидами (0.98); гликозидами (1.65) и стеринами (1.40), масс. % от ГК (табл. 2)

Согласно установленным особенностям в динамике концентрирования отдельных групп соединений в экстрактах ГК, различия в их структуре, следовало ожидать, что наиболее высокую физиологическую активность должны проявлять ацетоновый и этанольный экстракты. Данное утверждение было подтверждено в результате проведения дрожжевого теста, а также при использовании различных штаммов микроорганизмов, типа: *St. aureus* – 260, *E. Coli*, *Candida* – представителей кокковой, палочковидной и грибковой групп микроорганизмов.

Заключение. Выполнена хромато-масс-спектрометрия отдельных экстрактов гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы Краснодарского края. Проведены идентификация и количественное определение соединений, явившихся основой для расчета структурно-группового состава экстрактов. Получены масс-спектры и структурные формулы соединений, что позволило установить различия в химическом составе экстрактов, в их физиологической активности и специфичности действия на живые организмы.

Результаты данного исследования позволили сделать следующие выводы. Ацетоновый, этанольный и толуольный экстракты сапропеля проявляют значительный бактерицидный эффект по отношению к стандартным грамположительным и грамотрицательным бактериям *St. aureus*, *E. Coli* и дрожжеподобным грибам рода *Candida*, сравнимый с таковым у выпускаемых промышленностью антибиотиков. Максимальный лизис дрожжеподобных грибов рода *Candida* вызывает этанольный экстракт, обогащенный гликозидами и стероидными соединениями, витаминами.

Литература

1. Охочинская О.Д. Химический состав и биологическая активность сапропеля Астраханской области: автореф. дис. канд. хим. наук. СПб., 2000. 19 с.
2. Позняк В.С., Раковский В.Е. О химическом составе органической массы сапропелей Белорусской ССР // Химия и генезис торфа и сапропелей. 1962. С. 289–308.
3. Платонов В.В., Белозерова Л.И., Хадарцев А.А. Хромато-масс-спектрометрия хлороформного экстракта гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы Краснодарского края // Вестник новых медицинских технологий. 2017 Т. 24, № 2. С. 200–203.
4. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Белозерова Л.И. Хромато-масс-спектрометрия спиртового экстракта гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы Краснодарского края // Вестник новых медицинских технологий. 2017 Т. 24, № 2. С. 204–208.
5. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Фридзон К.Я. Химический состав и биологическая активность сапропеля Оренбургской (п. Соль-Илецк), генетическая связь с составом сапропелеобразователей // Вестник новых медицинских технологий (электронный журнал). 2014. № 1. Публикация 1-6. URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4873-1.pdf> (дата обращения 03.07.2014). DOI 10.12737/5040.
6. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Фридзон К.Я. Генетическая связь биологической активности сапропеля Астраханской области с исходным растительным и животным материалом // Вестник новых медицинских технологий (электронный журнал). 2014. № 1. Публикация 1-7. URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4872.pdf> (дата обращения 03.07.2014). DOI 10.12737/5039.
7. Хадарцев А.А., Белозерова Л.И., Платонов В.В. Сравнительная характеристика химического состава женьшеня, Элеутерококка и родиолы розовой // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2017. №4. Публикация 1-1. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-4/1-1.pdf> (дата обращения: 07.12.2017). DOI: 10.12737/article_5a3216884f5e40.55095987.
8. Хадарцев А.А., Платонов В.В., Белозерова Л.И. Хромато-масс-спектрометрия спиртового экстракта каланхоэ перистого // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2017. №4. Публикация 1-2. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-4/1-2.pdf> (дата обращения: 07.12.2017). DOI: 10.12737/article_5a321623dab5d9.18010308.
9. Хадарцев А.А., Платонов В.В., Белозерова Л.И. Хромато-масс-спектрометрия спиртового экстракта гуминовых кислот сапропеля азовской поймы, Краснодарского края // Вестник новых медицинских технологий. 2017. Т. 24, №2. С. 204–208. DOI: 10.12737/article_5947ca8812bb84.92116413.
10. Хадарцев А.А., Платонов В.В., Белозерова Л.И., Хромато-масс-спектрометрия хлороформного экстракта гуминовых кислот сапропеля азовской поймы, Краснодарского края (краткое сообщение) // Вестник новых медицинских технологий. 2017. Т. 24, №2. С. 200–203. DOI: 10.12737/article_5947c7e65909e7.52978583.
11. Хадарцев А.А., Белозерова Л.И., Платонов В.В., Хромато-масс-спектрометрия толуольного экстракта гуминовых кислот сапропеля азовской поймы, Краснодарского края (краткое сообщение) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2017. №2. Публикация 1-2. URL:

<http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-2/1-2.pdf> (дата обращения: 26.04.2017). DOI: 10.12737/article_5909a2a8a80212.06888441.

References

1. Okhochinskaya OD. Khimicheskiy sostav i biologicheskaya aktivnost' sapropelya Astrakhanskoj oblasti [Chemical composition and biological activity of sapropel Astrakhan region] [dissertation]. Sankt-Peterburg (Sankt-Peterburg region); 2000. Russian.
2. Poznyak VS, Rakovskiy VE. O khimicheskom sostave organicheskoy massy sapropeley Belorusskoj SSR [On the chemical composition of organic matter of the sapropels of the Belarusian SSR]. Khimiya i genezis torfa i sapropeley. 1962; 289-308. Russian.
3. Platonov VV, Belozerovali LI, Khadartsev AA. Khromato-mass-spektrometriya khloroformnogo ekstrakta guminovykh kislot sapropelya Azovskoy poymy Krasnodarskogo kraja [Chromatography-mass spectrometry of the chloroform extract of humic acids of sapropel floodplain Azov in Krasnodar region]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2017;24(2):200-3. Russian.
4. Platonov VV, Khadartsev AA, Belozerovali LI. Khromato-mass-spektrometriya spirtovogo ekstrakta guminovykh kislot sapropelya Azovskoy poymy Krasnodarskogo kraja [Chromatography-mass spectrometry alcoholic extract of humic acids of sapropel floodplain Azov in Krasnodar region]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2017;24(2):204-8. Russian.
5. Platonov VV, Khadartsev AA, Fridzon KYa. Khimicheskiy sostav i biologicheskaya aktivnost' sapropelya Orenburgskoy (p. Sol'-Iletska), geneticheskaya svyaz' s sostavom sapropeleobrazovateley [Chemical composition and biological activity of sapropel Orenburg (p. Sol' -Iletska), a genetic link with the composition of appropriately]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy (elektronnyy zhurnal). 2014 [cited 2014 Jul 03];1 [about 9 p.]. Russian. Available from: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4873-1.pdf>. DOI 10.12737/5040.
6. Platonov VV, Khadartsev AA, Fridzon KYa. Geneticheskaya svyaz' biologicheskoy aktivnosti sapropelya Astrakhanskoj oblasti s iskhodnym rastitel'nym i zhivotnym materialom [Genetic relationship of biological activity of sapropel Astrakhan region from the source plant and animal material]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy (elektronnyy zhurnal). 2014 [cited 2014 Jul 03];1 [about 8 p.]. Russian. Available from: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4872.pdf>. DOI 10.12737/5039.
7. Khadartsev AA, Belozerovali LI, Platonov VV. Sravnitel'naya kharakteristika khimicheskogo sostava zhen'shenya, Eleuterokokka i rodioly rozovoy [the Comparative characteristic of the chemical composition of ginseng, Eleutherococcus and Rhodiola rosea]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. Elektronnoe izdanie. 2017 [cited 2017 Dec 17];4 [about 14 p.]. Available from: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-4/1-1.pdf>. DOI: 10.12737/article_5a3216884f5e40.55095987.
8. Khadartsev AA, Platonov VV, Belozerovali LI. Khromato-mass-spektrometriya spirtovogo ekstrakta kalankhoe peristogo [gas Chromatography-mass spectrometry alcoholic extract of Kalanchoe pinnate]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. Elektronnoe izdanie. 2017 [cited 2017 Dec 07];4 [about 10 p.]. Available from: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-4/1-2.pdf>. DOI: 10.12737/article_5a321623dab5d9.18010308.
9. Khadartsev AA, Platonov VV, Belozerovali LI. Khromato-mass-spektrometriya spirtovogo ekstrakta guminovykh kislot sapropelya azovskoy poymy, Krasnodarskogo kraja [Chromatography-mass spectrometry alcoholic extract of humic acids of sapropel floodplain Azov, Krasnodar region]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2017;24(2):204-8. DOI: 10.12737/article_5947ca8812bb84.92116413.
10. Khadartsev AA, Platonov VV, Belozerovali LI. Khromato-mass-spektrometriya khloroformnogo ekstrakta guminovykh kislot sapropelya azovskoy poymy, Krasnodarskogo kraja (kratkoe soobshchenie) [Chromatography-mass spectrometry of the chloroform extract of humic acids of sapropel floodplain of Azov, Krasnodar territory (short message)]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2017;24(2):200-3. DOI: 10.12737/article_5947c7e65909e7.52978583.
11. Khadartsev AA, Belozerovali LI, Platonov VV. Khromato-mass-spektrometriya toluol'nogo ekstrakta guminovykh kislot sapropelya azovskoy poymy, Krasnodarskogo kraja (kratkoe soobshchenie) [Chromatography-mass spectrometry, the toluene extract of humic acids of sapropel floodplain of Azov, Krasnodar territory (short message)]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. Elektronnoe izdanie. 2017 [cited 2017 Apr 26];2 [about 8 p.]. Available from: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-2/1-2.pdf>. DOI: 10.12737/article_5909a2a8a80212.06888441.

Библиографическая ссылка:

Платонов В.В., Белозерова Л.И., Горохова М.Н. Сравнительная характеристика химического состава и биологической активности экстрактов гуминовых кислот сапропеля (Азовская пойма, Краснодарский край) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2018. №1. Публикация 1-2. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2018-1/1-2.pdf> (дата обращения: 11.01.2018). DOI: 10.24411/2075-4094-2018-15916.